

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-027627

(43)Date of publication of application : 27.01.1998

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/02

H01M 4/58

(21)Application number : 08-178873

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO
LTD

(22)Date of filing : 09.07.1996

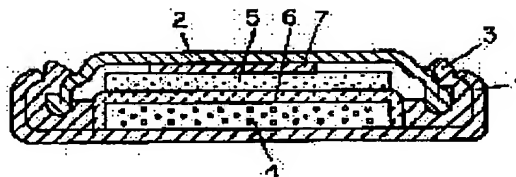
(72)Inventor : NAKANISHI MAKOTO
ASAKA EMI
KOSHIBA NOBUHARU

(54) LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent destruction at charge/discharge time of a crystalline structure of a lithium manganese oxide used in a positive electrode and composition of an organic solvent electrolyte during charging.

SOLUTION: A positive electrode 4, negative electrode 5 and a separator 6 are impregnated with an organic solvent electrolyte dissolving lithium salt, a lithium manganese oxide ($\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$) is used in an active material of the positive electrode 4, a lithium titanium oxide ($\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$) and lithium are used in an active material of the negative electrode 5, mole ratio of the lithium titanium oxide relating to the lithium manganese oxide is set to 1.0 or less, and mole ratio of the lithium relating to the lithium titanium oxide is set to 1.5 or less.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.03.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 05.02.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-27627

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月27日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/40			H 0 1 M 10/40	Z
4/02			4/02	C
4/58			4/58	D

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

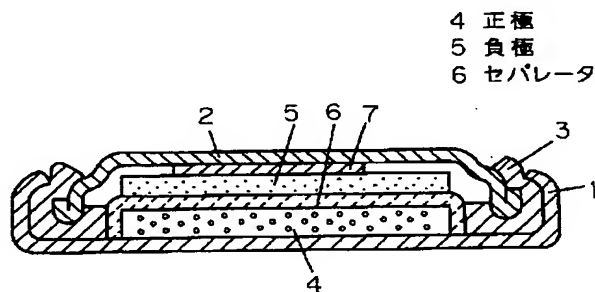
(21) 出願番号	特願平8-178873	(71) 出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22) 出願日	平成8年(1996) 7月9日	(72) 発明者	中西 ▲まこと▼ 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(72) 発明者	浅香 えみ 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(72) 発明者	小柴 信晴 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 滝本 智之 (外1名)

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 正極に用いたリチウムマンガン酸化物の結晶構造が充放電時に破壊されること、および充電中に有機溶媒電解液が分解されることを防止する。

【解決手段】 リチウム塩を溶解した有機溶媒電解液を正極4、負極5、セパレータ6に含浸させ、正極4の活物質にリチウムマンガン酸化物 ($\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$) を用い、負極5の活物質にリチウムチタン酸化物 ($\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$) およびリチウムを用い、リチウムマンガン酸化物に対するリチウムチタン酸化物のモル比率を1.0以下、リチウムチタン酸化物に対するリチウムのモル比率を1.5以下とする。



4 正極
5 負極
6 セパレータ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 リチウム塩を溶解した有機溶媒電解液、充電状態で化学式が $\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$ で表されるリチウムマンガン酸化物を活性物質とする正極、リチウムおよび化学式が $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ で表されるリチウムチタン酸化物を活性物質とする負極を有し、前記リチウムマンガン酸化物に対する前記リチウムチタン酸化物のモル比率が 1.0 以下、前記リチウムチタン酸化物に対する前記リチウムのモル比率が 1.5 以下であるリチウム二次電池。

【請求項 2】 リチウム塩として、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6)、リチウムトリフルオロスルホンイミド ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$)、リチウムヒスペンタフルオロエタンスルホンイミド ($\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$) の群から選ばれた少なくとも一つを溶解した有機溶媒電解液を有する請求項 1 記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、移動用電源、バックアップ用電源等として用いることのできる充放電可能なリチウム二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年のエレクトロニクス分野における技術の急速な発展により、電子機器を小型、軽量化する傾向から、ポータブル化、コードレス化が進み、その駆動用あるいはバックアップ用の電源である二次電池にも小型で、軽量で、高エネルギー密度であることが切望されている。このような要望に応える新しい二次電池として、容積エネルギー密度の高いリチウム二次電池が期待されている。

【0003】 リチウム二次電池は、Ni-Cd 電池のような水溶液系の二次電池に対して、有機溶媒等の非水電解液を用いた二次電池であり、電解液の分解される電圧が高く、また水溶液系の二次電池よりも高い起電力を得ることができ、電池の高エネルギー密度化を達成することができる。また、リチウム二次電池は電解液の安定電位領域が広いこと、正極および負極の材料として幅広い物質を選択することができる。

【0004】 リチウム二次電池の高エネルギー密度化を達成することのみを目的とするならば、負極に金属リチウムを用いることが最も有効であるが、充放電を繰り返すと負極上でデンドライトと呼ばれるリチウムの樹枝状結晶が析出する。そして、このリチウムの樹枝状結晶によって正極と負極が短絡するという問題があった。これらの解決策として、負極および正極の活性物質にリチウムイオンを吸蔵、放出することができる金属酸化物を用いたリチウムイオン二次電池が研究開発され、提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 金属酸化物を正極の活性物質に用いた従来のリチウムイオン二次電池にあっては、正極でリチウムイオンの吸蔵、放出が繰り返されると、活性物質の結晶構造が破壊されることがあり、また、電池充電時には正極電池が上昇して電解液が分解され、そして、これらに起因して電池の充放電容量が低下するという問題点があった。

【0006】

【課題を解決するための手段】 上記の問題点を解決するために、本発明のリチウム二次電池にあっては、例えば、トリフルオロスルホンイミドリチウム ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$)、リチウムヒスペンタフルオロエタンスルホンイミド ($\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$)、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) のようなリチウム塩を単独、または 2 種類以上溶解した有機電解液を用い、正極の活性物質にはリチウムマンガン酸化物 ($\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$) を用い、負極の活性物質にはリチウムチタン酸化物 ($\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$) を用い、リチウムマンガン酸化物に対するリチウムチタン酸化物のモル比率を 1.0 以下とし、リチウムチタン酸化物に対してリチウムのモル比率を 1.5 以下にすることとしている。

【0007】 そして、正極活性物質の結晶構造は、充放電をする時に著しく破壊されることを防止することができる。また、充電中に有機溶媒電解液が分解されることを防止して充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池を提供することができる。

【0008】

【発明の実施の形態】 本発明は、リチウム塩を溶解した有機溶媒電解液、充電状態で化学式が $\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$ で表されるリチウムマンガン酸化物を活性物質とする正極、リチウムおよび化学式が $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ で表されるリチウムチタン酸化物を活性物質とする負極を有し、前記リチウムマンガン酸化物に対する前記リチウムチタン酸化物のモル比率を 1.0 以下とし、前記リチウムチタン酸化物に対する前記リチウムのモル比率を 1.5 以下とするものである。

【0009】 また、リチウム塩として、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6)、リチウムトリフルオロスルホンイミド ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$)、リチウムヒスペンタフルオロエタンスルホンイミド ($\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$) の群から選ばれた少なくとも一つ、すなわち、これらの単独または 2 種類以上を溶解した有機溶媒電解液を用いるものである。

【0010】 このような電池系においては、充電時に、正極のリチウムマンガン酸化物中に吸蔵されていたリチウムイオンを電解液中に溶け込み、電解液中のリチウムイオンが移動して負極のリチウムチタン酸化物に吸蔵され、放電時には、この逆の移動反応が起こる。つまり、充放電によってリチウムのみが正極間を移動しているわけで、これにより、電圧がおよそ 1.5 V の電池を得る

激

ことができる。

【0011】負極の活物質であるリチウムチタン酸化物は、化学量論的には1電子還元をすることができ、およそ150~170mAh/gの充放電容量を有しており、充放電を繰り返した時の容量低下も非常に小さく、充放電電位は平坦となる。

【0012】また、正極の活物質であるリチウムマンガ酸化物に対する負極の活物質であるリチウムチタン酸化物の割合を1.0モル以下とし、リチウムチタン酸化物に対してリチウムを1.5モル以下にすることにより、リチウムマンガ酸化物が過充電されることを防止することができる。そして、充電時に、リチウムマンガ酸化物からリチウムイオンが脱離し過ぎることを阻止してリチウムマンガ酸化物の結晶構造の破壊を防止することができる。電池の充放電サイクル寿命特性を向上させることができる。

【0013】また、電池を充電状態に置いた場合でも、正極側の電位が上昇する前に負極側の電位が低下するため、正極側での電解液の分解反応を抑制することができる。

【0014】さらに、電解液の溶質にトリフルオロスルホンイミドリチウム(LiN(CF₃SO₂)₂)、リチウムビスペンタフルオロエタンスルホンイミド(LiN(C₂F₅SO₂)₂)、六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)の少なくとも一つを使用することにより、充放電サイクル寿命特性を向上させることができる。

【0015】

【実施例】以下、本発明の実施例を図1ないし図5を参照しながら説明する。

【0016】(実施例1)図1は、本発明の実施例におけるコイン形リチウム二次電池の断面図を示し、図1において、1は正極端子を兼ねる正極ケース、2は負極端子を兼ねる封口板、3は正極ケース1と封口板2とを絶縁するポリプロピレン樹脂製のガスケット、4は正極、5は負極、6はポリプロピレン樹脂製の不織布からなるセパレータ、7はリチウム層である。

【0017】正極4はオキシ水酸化マンガと水酸化リチウムとを5:4のモル比で混合した後、これらを空气中において450℃で焼成したリチウムマンガ酸化物(Li_{4/3}Mn_{5/3}O₄)を活物質としている。負極5は水酸化リチウム(LiOH・H₂O)と酸化チタン(TiO₂)とを混合し、これらを酸素雰囲気下において900℃で熱処理して得たリチウムチタン酸化物(Li_{4/3}Ti_{5/3}O₄)を活物質としている。また、負極5とリチウム層7とは電池内で反応し、リチウム層7のリチウムは負極5に吸蔵されている。

【0018】そして、リチウムマンガ酸化物(Li_{4/3}Mn_{5/3}O₄)とリチウムチタン酸化物(Li_{4/3}Ti_{5/3}O₄)とを各々88重量部ずつ採量し、それぞれに導電材としてカーボンブラックを4重量部、バインダーと

してフッ素樹脂を8重量部添加して混練し、次いで各混練物をペレット状に加圧成型して200℃の高温乾燥により脱水処理したものを正極4、負極5として用いた。

【0019】また、電解液はプロピレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)、1,2-ジメトキシエタン(DME)を容積比1:1:2に混合した溶媒に、溶質として六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)を1モル/リットルの濃度で溶解させたものであり、正極4、負極5およびセパレータ6に含浸させて用いた。なお、コイン形リチウム二次電池の寸法は外径23mm、総高3mmとした。

【0020】そして、リチウムチタン酸化物に対するリチウムのモル比率を1.0と一定にして、リチウムマンガ酸化物に対するリチウムチタン酸化物のモル比率を表1に示したように変えて作成したコイン形リチウム二次電池を電池A、B、C、Dとした。

【0021】

【表1】

電池	リチウムチタン酸化物の リチウムマンガ酸化物 に対するモル比
A	1.2
B	1.0
C	0.8
D	0.6

ii

渡

【0022】次に、これらの電池A、B、C、Dを用いて、充放電サイクル寿命特性を試験した結果は、図2に示す通りである。

【0023】ここで、充放電サイクル寿命試験の条件は、20℃において充放電電流1mA、充電終止電圧3V、放電終止電圧1Vとした。

【0024】図2に示すように、電池Aは50サイクルを越えた付近から容量が低下したが、電池B、C、Dでは容量低下がほとんど見られなかった。

【0025】次いで、電池A、B、C、Dについて、40℃において電圧3Vを印加した状態で30日間保存した後、電流1mAで終止電圧1Vまで放電した際の保存前後の放電容量の維持率を試験した結果は、図3に示す通りである。

【0026】図3に示すように、電池Aでは初期の放電容量に対する充電保存後の放電容量の割合は小さくなったが、電池B、C、Dでは保存後の容量低下はほとんど見られなかった。

【0027】これらの結果から、リチウムマンガ酸化物に対するリチウムチタン酸化物のモル比率は1.0以下とすることが好ましい。

【0028】(実施例2)実施例1の場合と同様、図1

に示す構成で、リチウムマンガン酸化物に対するリチウムチタン酸化物のモル比率を1.0とし、リチウムチタン酸化物に対するリチウムのモル比率を表2に示したように変えて作成したコイン形リチウム二次電池を電池E, F, G, H, Iとした。

【0029】

【表2】

電池	リチウムチタン酸化物の リチウムに対するモル比
E	2.00
F	1.75
G	1.50
H	1.25
I	1.00

【0030】次に、これらの電池E, F, G, H, Iを用いて、実施例1の場合と同一の条件で充放電サイクル寿命特性を試験した結果は、図4に示す通りである。

【0031】図4に示すように、電池E, Fは徐々に充放電容量が低下したが、電池G, H, Iでは容量低下がほとんど見られなかった。

【0032】これらの結果から、リチウムチタン酸化物*

*に対するリチウムのモル比率は1.50以下とすることが好ましい。

【0033】（実施例3）実施例1の場合と同様、図1に示す構成で、リチウムマンガン酸化物に対するリチウムチタン酸化物のモル比率を1.0とし、リチウムチタン酸化物に対するリチウムのモル比率を1.0としたコイン形リチウム二次電池を用いた。

【0034】また、電解液はプロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）、1,2-ジメトキシエタン（DME）を容積比1:1:2に混合した溶媒に、溶質として、過塩素酸リチウム（ LiClO_4 ）、ホウフッ化リチウム（ LiBF_4 ）、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム（ LiCF_3SO_3 ）、トリフルオロスルホンイミドリチウム（ $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ）、リチウムヒスベンタフルオロエタンスルホンイミド（ $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ ）、六フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ）のそれぞれを1モル/リットルの濃度で溶解させ、正極4、負極5およびセパレータ6に含浸させた。なお、コイン形リチウム二次電池の寸法は外径23mm、総高3mmとした。

【0035】そして、電解液種（溶質種）を表3に示したように変えて作成したコイン形リチウム二次電池を電池J, K, L, M, N, Oとした。

【0036】

【表3】

電池	溶 質 種
J	過塩素酸リチウム（ LiClO_4 ）
K	ホウフッ化リチウム（ LiBF_4 ）
L	トリフルオロメタンスルホン酸リチウム（ LiCF_3SO_3 ）
M	トリフルオロスルホンイミドリチウム（ $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ）
N	リチウムヒスベンタフルオロエタンスルホンイミド（ $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ ）
O	六フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ）

【0037】次に、これらの電池J, K, L, M, N, Oを用いて、実施例1の場合と同一の条件で、充放電サイクル寿命特性を試験した結果は、図5に示す通りである。

【0038】図5に示すように、電池J, K, Lはともに100サイクル以前から容量が低下したが、電池M, N, Oでは容量低下がほとんど見られなかった。

【0039】この結果から、充放電サイクル寿命特性に優れる電解質としては、トリフルオロスルホンイミドリチウム（ $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ）、リチウムヒスベンタフルオロエタンスルホンイミド（ $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ ）、六フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ）のいずれかを用いるのが好ましい。

【0040】なお、本実施例では、有機溶媒電解液の溶

媒としてプロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）、1,2-ジメトキシエタン（DME）の混合物を用いたが、プロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）、ブチレンカーボネート（BC）、1,2-ジメトキシエタン（DME）、 γ -ブチラクトン（GBL）、ジエチレンカーボネート（DEC）、ジエチルエーテル（DEE）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジメチルカーボネート（DMC）等を単独あるいはこれらの混合物を用いた場合も同様の効果が得られる。

【0041】また、電解質は単独で用いたが、2種類以上の電解質を溶解した有機溶媒電解液を用いても同様の効果が得られる。また、電池形状として、実施例においてはコイン形を選んだが、円筒形や角形等にも適用でき

発

るものである。

【0042】

【発明の効果】本発明のリチウム二次電池は、以上説明したように、正極にリチウムマンガン酸化物 ($\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$) を活物質として用い、負極にリチウムチタン酸化物 ($\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$) およびリチウムを活物質として用いるとともに、リチウムマンガン酸化物に対するリチウムチタン酸化物のモル比率を1.0以下とし、リチウムチタン酸化物に対するリチウムのモル比率を1.5以下とした形態で実施されているので、リチウムマンガン酸化物の結晶構造が破壊するのと充電時に有機溶媒電解液が分解するのを防止することができ、充放電サイクル寿命特性に優れたリチウム二次電池を提供することができる。

【0043】また、トリフルオロスルホンイミドリチウム ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$)、リチウムヒスベンタフルオロエタンスルホンイミド ($\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$)、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) のリ

チウム塩を単独、または2種類以上溶解した有機溶媒電解液を用いることにより、充放電サイクル寿命特性に優れたリチウム二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例におけるコイン形リチウム二次電池の断面図

【図2】同コイン形リチウム二次電池の充放電サイクル寿命特性を示す線図

【図3】同コイン形リチウム二次電池の充電保存後の容量劣化状態を示す線図

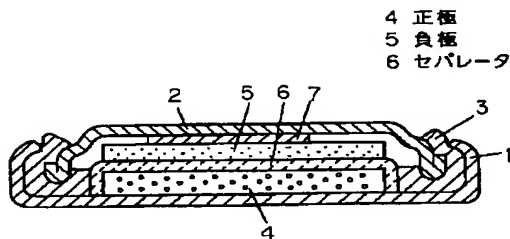
【図4】同コイン形リチウム二次電池の充放電サイクル寿命特性を示す線図

【図5】同コイン形リチウム二次電池の充放電サイクル寿命特性を示す線図

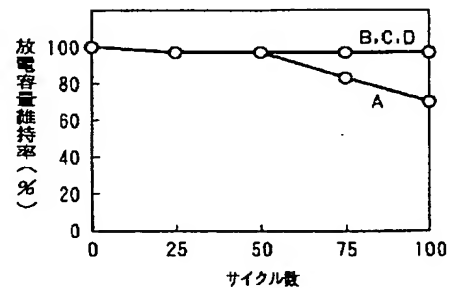
【符号の説明】

- 4 正極
- 5 負極
- 6 セパレータ

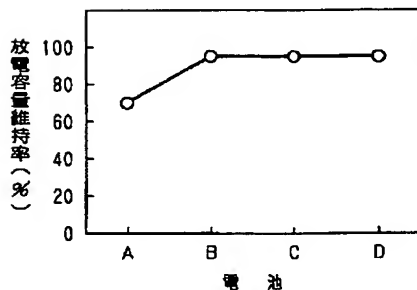
【図1】



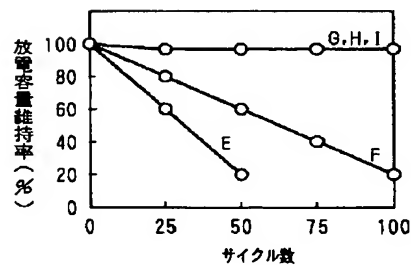
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

